

09/890321

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JP00/08482
JP00/08482
30.11.00

RECD 29 JAN 2001

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

EKU

出願年月日
Date of Application:

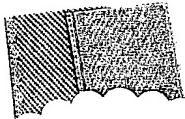
1999年11月30日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第341331号

出願人
Applicant(s):

ダイセル化学工業株式会社

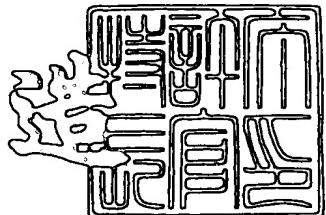
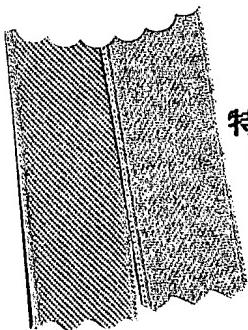


PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 1月12日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office



出証番号 出証特2000-3110819

【書類名】 特許願

【整理番号】 994077

【提出日】 平成11年11月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 63/08

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市玖波6-8-2

【氏名】 岡崎 明

【特許出願人】

【識別番号】 000002901

【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090491

【弁理士】

【氏名又は名称】 三浦 良和

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026033

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9402017

【プルーフの要否】 要

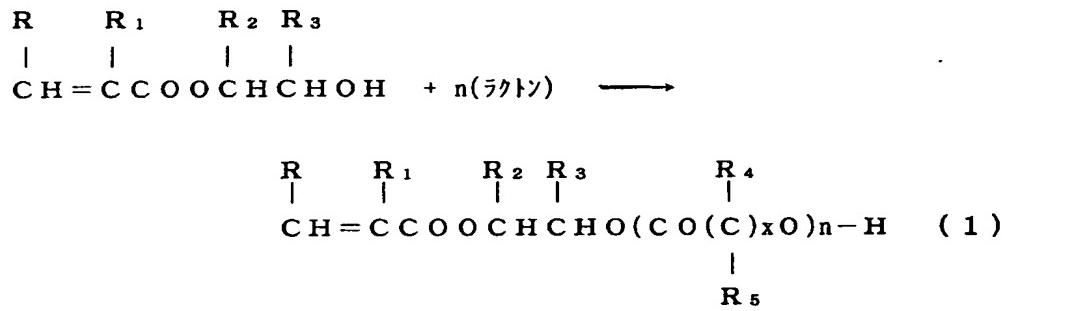
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ラクトン連鎖を低減したラクトン変性反応性単量体組成物の製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される反応により、ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルにラクトンを開環重合させポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを製造するに際し、ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとラクトンモノマーの反応モル比率を1より大きくして反応させることを特徴とする2連鎖以上のラクトン連鎖を低減したポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物の製造法。

【化1】



(式中、R、R₁、R₂及びR₃は独立的に水素又はメチル基であり、x n個のR₄及びR₅は独立的に水素であるか、又は炭素原子1～12のアルキル基であり、xは4～7であり、そしてn及び組成物中のnは0又は1以上の整数である。)

【請求項2】 ヒドロキシアルキルアクリル酸エステルがヒドロキシエチルアクリル酸エステルであるか又はヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルがヒドロキシエチルメタクリル酸エステルである請求項1記載のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物の製造法。

【請求項3】 ラクトンモノマーが、5、6、7又は8員環のラクトンである請求項1又は2記載のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物の製造法。

【請求項4】 ラクトンモノマーが、ε-カプロラクトン及び/又はバレロラ

クトンである請求項1又は2記載のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物の製造法。

【請求項5】 組成物中のnの平均値が0.35から1未満である請求項1～4記載のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物の製造法。

【請求項6】 組成物中の残留ラクトンの含有率が0～10重量%である請求項1記載のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物の製造法。

【請求項7】 組成物中の残留ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの含有量が、20重量%以上50重量%までである請求項1記載のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物の製造法。

【請求項8】 ジアクリラート副生物の含有量が2重量%又はそれ以下である請求項1記載のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物の製造法。

【請求項9】 ミカエル付加、アクリル重合、エステル交換又はその他の副反応から得られる副生物の含有量が10重量%以下である請求項1記載のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物の製造法。

【請求項10】 ラクトンとヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとの反応に使用される触媒量が、仕込み総量に対し1000ppm(重量)よりも少ない請求項1～9のいずれかに記載のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エスラル又はメタクリル酸エスラル組成物の製造法。

【請求項11】 ラクトンとヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとの反応時に使用されるヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの重合抑制剤が、仕込み総量に対し1重量%以下である請求項1～9のいずれかに記載のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物の製造法。

【請求項12】 請求項1記載の反応を仕込み総量に対し1000ppm(重量

) よりも少ない触媒、1%以下の重合抑制剤の存在下に行なうことを特徴とする、残留ラクトンの含有量が0~10重量%であり、残留ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの含有量が20重量%以上50重量%まであり、ジアクリラート副生物の含有量が2重量%又はそれ以下であり、ミカエル付加、アクリル重合、エステル交換又はその他の副反応から得られる副生物の含有量が10重量%以下であり、触媒の含有量が1000ppmよりも少なく、重合抑制剤の含有量が1%以下である請求項1記載のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、2連鎖以上のラクトン連鎖を低減したラクトンで変性されたヒドロキシアルキルアクリル酸又はメタクリル酸エステル組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、コーティング分野におけるアクリル系塗料の重要性が高まっている。その理由は他のアルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂と比較し耐候性、耐化学药品性、耐汚染性等において優れた特徴を持つからである。そのため自動車、家庭電器、金属、建材等あらゆる分野にアクリル系コーティングが使用されるに至っている。

【0003】

アクリル樹脂の中でも水酸基を有するモノマーを共重合させたアクリルポリオールは水酸基と反応し得る架橋剤、例えばポリイソシアネートやメラミン樹脂等を配合した常温硬化あるいは焼付硬化塗料に応用されている。塗膜への密着性、耐ガソリン性を付与する上にも、これら水酸基を有するアクリルモノマーは不可欠である。

このような水酸基を有するモノマーとしてはアクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル等が従来から用いられている。

しかしながらこれらのモノマーを共重合したアクリルポリオールの水酸基は剛直なアクリル樹脂骨格の主鎖に極めて近い位置に存在するため架橋剤との反応性が充分ではない。

【0004】

これらの改善目的のために、4-ヒドロキシブチルアクリル酸エステルが提案されているが、まだ反応性も充分とは言い難い。

これらの問題を解決する為に、ε-カプロラクトンを付加反応させたヒドロキシアルキルアクリル酸エステル、あるいはヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルを用い、そのモノマーと共に重合させることによってラクトン変性アクリルポリオールを合成する手段がとられている。

【0005】

これにより、架橋剤との反応性及び柔軟性に関しては解決するが、従来のラクトン変性（メタ）アクリレートにおいてはラクトンの連鎖分布が広く、かつラクトン連鎖数（n）が大きくなることにより、硬化反応性や柔軟性が改善する反面、硬度や耐酸性等が低下したりする問題が生じることがある。

例えば、上記ラクトン連鎖が多いε-カプロラクトンを付加反応させたヒドロキシアルキルアクリル酸エステル、あるいはヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルを自動車用トップコート塗料原料として用いる場合、製品の単位重量当たりの水酸基価が低くなる為、水酸基価の調整の為には多量に使用することが必要となり、これにより耐擦傷性以外の光沢や耐酸性等他の要求項目を損なうことがある。

【0006】

又、ラクトン変性ヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルを多量に仕込むこと無しに、水酸基価を調整する為に、ビドロキシエチルメタクリレートやヒドロキシアクリレートで調整することがあるが、この場合は可とう性と硬度のバランスの良いn=1のラクトン単一連鎖ヒドロキシアルキル（メタ）アクリルエステルの割合が少なくなる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、例えば、他の単量体との重合反応において共単量体として使用することにより、種々の塗膜物性のバランスの取れた高品質の工業用仕上剤（塗料）となる、ラクトンを付加反応させて得られるラクトン連鎖を低減したヒドロキシアルキルアクリル酸エステル組成物、あるいはヒドロキシアルキルメタクリル酸エステル組成物の製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

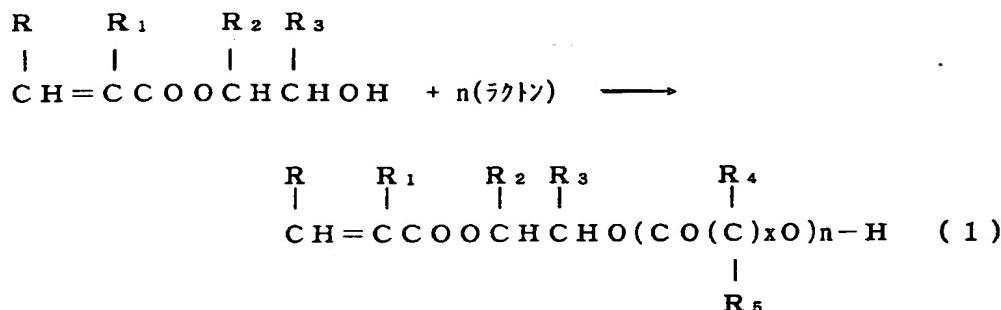
本発明者は、前記課題を解決するため銳意検討した結果、ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとラクトンモノマーの反応モル比率（前者モル数／後者モル数）を1より大きくして反応させることにより得られるラクトン連鎖を低減したヒドロキシアルキルアクリル酸エステル組成物、あるいはヒドロキシアルキルメタクリル酸エステル組成物が前記要求を満たすものであることを見いだし、本発明を完成した。

【0009】

すなわち、本発明の第一は、下記一般式（1）で表される反応により、ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルにラクトンを開環重合させポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを製造するに際し、ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとラクトンモノマーの反応モル比率を1より大きくして反応させることを特徴とする2連鎖以上のラクトン連鎖を低減したポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物の製造法を提供する。

【0010】

【化2】



(式中、R、R₁、R₂及びR₃は独立的に水素又はメチル基であり、x n個のR₄及びR₅は独立的に水素であるか、又は炭素原子1～12のアルキル基であり、xは4～7であり、そしてn及び組成物中のnは0又は1以上の整数である。)

【0011】

また、本発明の第2は、ヒドロキシアルキルアクリル酸エステルがヒドロキシエチルアクリル酸エステルであるか又はヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルがヒドロキシエチルメタクリル酸エステルである本発明の第1のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物の製造法を提供する。

また、本発明の第3は、ラクトンモノマーが、5、6、7又は8員環のラクトンである本発明の第1又は第2のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物の製造法を提供する。

また、本発明の第4は、ラクトンモノマーが、ε-カプロラクトン及び/又はバレロラクトンである本発明の第1又は第2のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物の製造法を提供する。

また、本発明の第5は、組成物中のnの平均値が0.5から1未満である本発明の第1～第4のいずれかのポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物の製造法を提供する。

また、本発明の第6は、組成物中の残留ラクトンの含有率が0～10重量%である本発明の第1のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物の製造法を提供する。

また、本発明の第7は、残留ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタ

クリル酸エステルの含有量が、20重量%以上50重量%までである本発明の第1のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物の製造法を提供する。

また、本発明の第8は、ジアクリラート副生物の含有量が2重量%又はそれ以下である本発明の第1のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物の製造法を提供する。

また、本発明の第9は、ミカエル付加、アクリル重合、エステル交換又はその他の副反応から得られる副生物の含有量が10重量%以下である本発明の第1のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物の製造法を提供する。

また、本発明の第10は、ラクトンとヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとの反応に使用される触媒量が、仕込み総量に対し1000ppm(重量)よりも少ない本発明の第1～第9のいずれかのポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物の製造法を提供する。

また、本発明の第11は、ラクトンとヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとの反応時に使用されるヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの重合抑制剤が、仕込み総量に対し1重量%以下である本発明の第1～第9のいずれかのポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物の製造法を提供する。

また、本発明の第12は、本発明の第1の反応を仕込み総量に対し1000ppm(重量)よりも少ない触媒、1%以下の重合抑制剤の存在下に行うことを行なうことを特徴とする、残留ラクトンの含有量が0～10重量%であり、残留ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの含有量が20重量%以上50重量%まであり、ジアクリラート副生物の含有量が2重量%又はそれ以下であり、ミカエル付加、アクリル重合、エステル交換又はその他の副反応から得られる副生物の含有量が10重量%以下であり、触媒の含有量が1000ppmよりも少なく、重合抑制剤の含有量が1%以下である本発明第1のポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物の製造法

を提供する。

【0012】

【発明の実施の態様】

本発明は、ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルにラクトンを開環重合させポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを製造するに際し、ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとラクトンモノマーの反応モル比率を1より大きくして反応させることにより成る。さらに詳しくは、酸素を含む雰囲気中、ラクトンとヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリレートとを、1000ppmよりも少ない触媒及びヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリレートの重合を防ぐための1%よりも少ない抑制剤の存在下に、約80～約140℃の温度で反応させることにより成る。

【0013】

ラクトン連鎖を低減させる為に、ヒドロキシエチルアクリル酸エステル(HEA)やヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)等に対するラクトン仕込モル比を1未満にして反応を行う。本発明で用い得る触媒は、種々の有機及び無機の金属化合物であるが、好ましい触媒は、塩化第一スズ、モノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート、オクタン酸第一スズ、ジブチルスズジラウレートのようなスズ系化合物等である。これによりラクトン変性アクリルポリオールの合成に有用なラクトン連鎖を低減させたポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを製造し得ることになる。ラクトン連鎖を低減の一方、未反応のHEAやHEMAが残存することになるが、HEA及びHEMAを単独で用いること多く、50wt%以下であれば混合モノマーであっても許容可能となることが多い。

【0014】

従来、水酸基を有する物質にε-カプロラクトンを開環重合させるには、130～230℃でテトラブチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のようなチタン系の触媒を添加することによって開環重合を行なっているが、水酸基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルに

130℃以上の温度条件で ϵ -カプロラクトンを付加しようとしても、アクリル酸エステル自体が熱重合を起し、目的物を得ることは困難である。130℃よりも低い温度ではアクリル酸エステル自体の重合は防止できても ϵ -カプロラクトンの開環反応速度が非常に遅い。

【0015】

チタン系の触媒は比較的活性が強く目的物を得ることが可能であるが、この触媒は、同時にエステル交換触媒として極めて活性が強い為、反応中にエステル交換反応が進行し、ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はヒドロキシアルキルメタクリレート2モルから、多価アルコールがはずれヒドロキシアルキルジアクリル酸エステル又はヒドロキシアルキルジメタクリレートを副生する。

このようなジアクリレート又はジメタクリレートは沸点が高いため、目的物との分離が困難である。かつこれらの副生物を含んだ目的物を他のアクリル酸エステルと溶媒中でラジカル共重合させると、樹脂は三次元架橋が生じ粘度が著しく増大するか、さらにはゲル化に到ってしまう。この為に触媒活性が強く、80～130℃の低い温度、かつ少ない触媒量で十分反応が進行し、しかも、エステル交換反応によるジアクリレートやジメタクリレートの副生量が少ない触媒を使用することが望ましい。このような観点からハロゲン化第1スズ、モノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート、オクタン酸第一スズ、ジブチルスズジラウレート等の触媒を使用する。

【0016】

本発明に用い得るヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとしては、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル、2-ヒドロキシエチルアクリル酸エスラル、ヒドロキシプロピルメタクリル酸エスラル、ヒドロキシプロピルアクリル酸エステル、1,4-ブチレングリコールモノメタクリル酸エステル、1,4-ブチレングリコールモノアクリル酸エステル等が挙げられる。

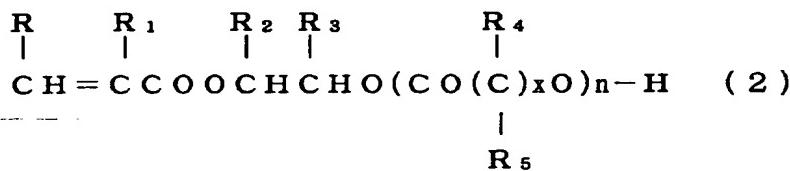
【0017】

ラクトンはヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はヒドロキシアルキルメタクリル酸エステル1モルに対し0.35～1未満モル、好ましくは0.5～0

. 75モル反応させる。ラクトンの反応量が多いと、ラクトン連鎖が多くなり、例えば塗料原料として用いると硬化反応性や柔軟性は良くなる反面、硬化物の硬度や耐酸性が低下する。又、0.35より小さくすると耐擦傷性が悪くなる。しかしながら、実際には、ヒドロキシアルキルメタクリル酸エステル1モルに対し、ラクトンを1モル反応させた場合、ヒドロキシアルキルメタクリル酸エステルの水酸基へのラクトンの開環反応速度と生成物のカプロラクトン末端の水酸基へのラクトンの開環反応速度がほとんど変わらないため反応物は、次式(2)で表される化合物である。

【0018】

【化3】



(式中、R、R₁、R₂及びR₃は独立的に水素又はメチル基であり、×n個のR₄及びR₅は独立的に水素であるか、又は炭素原子1～12のアルキル基であり、xは4～7であり、そしてn及び組成物中のnは0又は1以上の整数である。)

【0019】

反応組成物には、n=0の未反応物から、n=1、2、3、4、5…のポリカプロラクトンに到るまで統計的に分布する。ここでnは2以下であることが好ましく、組成物中のnの平均値は0.35から1未満であることが好ましい。

しかしながら、これらを分離精製することは工業的に難しい為、2連鎖以上のものの生成量を少なくする為に、ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はヒドロキシアルキルメタクリル酸エステル1モルに対しε-カプロラクトンの仕込反応量を1未満に低減する。又、ε-カプロラクトン以外にもトリメチルカプロラクトンやバレロラクトンのような他の環状ラクトンを一部併用することもできる。

【0020】

本発明に用いられる触媒としてハロゲン化第1スズやモノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート、オクタン酸第一スズ、ジブチルスズジラウレート等が使用可能である。これらの中でも、モノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネートを用いることが着色がより低減でき、又エステル交換反応がより少なくなることで、触媒濃度を増やすことが出来、反応時間短縮の点でも非常に優れていますより好ましい。

この触媒を用いる場合の添加量としては、1～1000 ppm好ましくは10～500 ppmである。

【0021】

反応温度は80～150℃、好ましくは100～140℃である。

80℃より低いと反応が遅く、150℃より高いと反応中にアクリルの熱重合が起こり、ゲル化する危険性がある。反応系には重合抑制剤を添加することが好ましい。重合抑制剤としてはハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン等を0.01～1%、好ましくは0.03～0.5%の範囲で用いる。

反応系には窒素のような不活性ガスを通じるとラジカル重合が起りやすくなるため、全くガスを通さないか、あるいは、空気等を通じることが反応物の熱重合を防止するのに役立つ。

【0022】

本発明の製造法により製造されるポリラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル組成物は、残留ラクトンの含有量が0～10重量%であり、残留ヒドロキシアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの含有量が20重量%以上50重量%までであり、ジアクリレート副生物の含有量が2重量%又はそれ以下であり、ミカエル付加、アクリル重合、エステル交換又はその他の副反応から得られる副生物の含有量が10重量%以下であり、触媒の含有量が1000 ppmよりも少なく、重合抑制剤の含有量が1%以下である。

【0023】

本発明のラクトンで変性された水酸基を有するアクリル酸エステル又はメタク

リル酸エステルは、他のラジカル重合性モノマーと共に重合させることにより、架橋剤との反応性がすぐれ、かつ、可撓性に富んだアクリルポリオール樹脂を提供することができる。また、ポリイソシアネート類と反応させてウレタン結合を含む、可撓性多官能（メタ）アクリル酸エステルの合成に有用である。本発明によつて製造した生成物は上記のように塗料の他に、光硬化性樹脂、光硬化性樹脂の反応性稀釈剤、A S・A B S樹脂の可撓性付与剤、アクリル樹脂、粘着剤、接着剤、可撓性のあるメガネレンズ、アクリルエマルジョン（特に反応タイプ）、不飽和ポリエステル樹脂のスチレンに代る可撓性のある反応性稀釈剤、重合性ポリウレタンエラストマー、等の材料としても応用できる。

【0024】

【実施例】

以下、例を挙げて本発明を説明するが、これら実施例によつて本発明は限定されるものではない。例中、「部」は「重量部」を意味する。

実施例1

空気導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた4つロフラスコに2-ヒドロキシエチルメタクリレート（2-HEMA）2446部、ε-カプロラクトン（ε-CL）1610部、重合抑制剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル（HQME）1.99部、反応触媒として塩化第1スズ（SnCl₂）0.199部を入れ、空気を通じながら100℃で23時間反応させた。ε-カプロラクトンの反応率は99.4%、反応物の色相は20（APHA）であつた。得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリレート組成物に他のモノマーを共重合させたところ良好なアクリルポリオール樹脂を得た（応用例1参照）。

【0025】

実施例2

空気導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた4つロフラスコに2-ヒドロキシエチルメタクリレート（2-HEMA）2446部、ε-カプロラクトン（ε-CL）1610部、重合抑制剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル（HQME）1.99部、反応触媒としてモノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート0.795部を入れ、空気を通じながら100℃で6.5時間反応させ

た。 ϵ -カプロラクトンの反応率は99.4%、反応物の色相は20(APHA)であった。得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリレートに他のモノマーを共重合させたところ良好なアクリルポリオール樹脂を得た。

【0026】

実施例3

空気導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた4つロフラスコに2-ヒドロキシエチルメタクリレート(2-HEMA)2446部、 ϵ -カプロラクトン(ϵ -CL)1073部、重合抑制剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル(HQME)1.72部、反応触媒としてモノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート0.690部を入れ、空気を通じながら100℃で7時間反応させた。 ϵ -カプロラクトンの反応率は99.6%、反応物の色相は30(APHA)であった。得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリレートに他のモノマーを共重合させたところ良好なアクリルポリオール樹脂を得た(応用例2参照)。

【0027】

実施例4

実施例1と同様の装置に2-ヒドロキシエチルアクリル酸エステル(2-HEA)504部、 ϵ -カプロラクトン248部、重合抑制剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.368部、モノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート0.148部を仕込み、空気を通じながら100℃、7時間反応させたところ ϵ -カプロラクトンの反応率は99.3%、反応物の色相は25(APHA)であった。得られた組成物を応用例1と同じように共重合させたところ、良好なアクリルポリオール樹脂を得た。

【0028】

比較例1

実施例1と同様な装置に2-ヒドロキシエチルメタクリレート2446部、 ϵ -カプロラクトン2146部、重合抑制剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル2.25部、触媒としてモノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート0.900部を入れ、空気を通じながら100℃で8時間反応させた。 ϵ -カプロ

ラクトンの反応率は99.0%、反応物の色相は25（A P H A）であつた。得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリレート組成物に他のモノマーを共重合させたところ良好なるアクリルポリオール樹脂を得た（応用比較例2参照）。

【0029】

比較例2

実施例1と同様な装置に2-ヒドロキシエチルメタクリレート799部、 ϵ -カプロラクトン701部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.735部、テトラブチルチタネート（T B T）0.147部を入れ、空気を通じながら100°C、64時間反応させたところ ϵ -カプロラクトンの反応率は99.6%、反応物の色相は50（A P H A）であつた。得られた組成物を応用例1と同じように共重合させたところ反応中に増粘し、遂にはゲル化し、アクリルポリオール樹脂を得ることはできなかつた。

【0030】

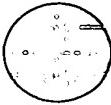
比較例3

実施例1と同じ装置に2-ヒドロキシエチルメタクリレート1816部、 ϵ -カプロラクトン3184部、ハイドロキノンモノメチルエーテル2.50部、モノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート1.00部を入れ、空気を通じながら100°Cで8.5時間反応させたところ、 ϵ -カプロラクトンの反応率は99.2%、反応物の色相は25（A P H A）であつた。得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリレート組成物に他のモノマーを共重合させたところ良好なアクリルポリオール樹脂を得た（応用比較例4、5参照）。

【0031】

比較例4

実施例1と同じ装置に2-ヒドロキシエチルメタクリレート1816部、 ϵ -カプロラクトン4776部、ハイドロキノンモノメチルエーテル3.30部、モノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート1.32部を入れ、空気を通じながら100°Cで8時間反応させたところ、 ϵ -カプロラクトンの反応率は99.2%、反応物の色相は25（A P H A）であつた。得られたラクトン変性2-ヒ



ドロキシエチルメタクリレート組成物に他のモノマーを共重合させたところ良好なアクリルポリオール樹脂を得た（応用比較例6参照）。

【0032】

比較例5

実施例1と同じ装置に2-ヒドロキシエチルメタクリレート1816部、 ϵ -カプロラクトン6364部、ハイドロキノンモノメチルエーテル4.10部、モノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート1.64部を入れ、空気を通じながら100°Cで8.5時間反応させたところ、 ϵ -カプロラクトンの反応率は99.2%、反応物の色相は30(APHA)であった。得られたラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリレート組成物に他のモノマーを共重合させたところ良好なアクリルポリオール樹脂を得た。

【0033】

尚、上記実施例及び比較例における ϵ -カプロラクトンの理論上の付加モル数は次の通りである。

実施例1 : $n = 0.75$ 、実施例2 : $n = 0.75$ 、実施例3 : $n = 0.50$
 、実施例4 : $n = 0.50$ 、比較例1 : $n = 1$ 、比較例2 : $n = 1$ 、
 比較例3 : $n = 2$ 、比較例4 : $n = 3$ 、比較例5 : $n = 4$

【0034】

実際のGCPからの ϵ -カプロラクトンの連鎖分布を表1及び図1に示す。

【0035】

【表1】

表1

CLM 数 (HEMA)	0	1	2	3	$\geq 4 *$	>5	0~ ≥ 4	Mw / Mn	≥ 2 (%)	≥ 3 (%)
実施例 1	27.0	36.7	24.3	9.5	2.5		100.0	1.27	36.3	12.0
実施例 2	26.3	36.3	24.5	9.6	3.3		100.0	1.24	37.4	12.9
実施例 3	38.2	38.3	17.7	4.8	1.0		100.0	1.21	23.5	5.8
実施例 4	35.1	39.5	19.0	5.2	1.1		100.0	1.22	25.4	6.4
比較例 1	19.9	28.3	26.9	15.4	9.5		100.0	1.30	51.8	24.9
比較例 3	6.2	16.7	25.9	23.2	15.7	12.3	87.7	1.28	77.1	51.2
比較例 4	3.1	8.1	17.0	21.9	20.7	29.3	70.7	1.28	88.8	71.8
比較例 5	1.4	3.9	9.9	16.4	19.6	48.9	51.1	1.26	94.8	84.9

* CLM 付加数が5以上のピークが小さく第4ピークとの分離が出来ない場合、 $\geq 4 *$ で表示。

比較例2は、ゲル化が起こった為、測定できず。

【0036】

実施例1～4及び比較例1～5の反応組成、反応条件及び反応物の性状をまとめて表2及び表3に示す。

【0037】

【表2】

表2

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
反応組成	2-HEMA (ml)	1	1	1	—
	2-HEA	—	—	—	1
	ε -CL	0.75	0.75	0.5	0.5
	HQME (ppm)	500	500	500	500
	SnCl ₂ (ppm)	50	—	—	—
	MBTTH (ppm) *	—	200	200	200
	TBT (ppm)	—	—	—	—
反応条件	反応温度 (°C)	100	100	100	100
	反応時間 (hrs)	23	6.5	7.0	7.0
反応物の性状	ε -CL 反応率 (%)	99.4	99.3	99.6	99.3
	水酸基価 (KOH/g)	260	262	296	300
	酸価 (KOH/g)	3.6	3.5	4.0	3.7
	色相 (APHA)	20	20	30	25
	エチレンゴリコールジメタクリレート又はエチレンゴリコールジアクリレート (%)	0.65	0.70	0.85	1.10

[* MBTTH : モノブチルスズトリス-2-エチルヘキサネート]

【0038】

【表3】

表3

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
反応組成	2-HEMA (mL)	1	1	1	1	1
	2-HEA	—	—	—	—	—
	ϵ -CL	1.0	1.0	2.0	3.0	4.0
	HQME (ppm)	500	500	500	500	500
	SnCl ₂ (ppm)	—	—	—	—	—
	MBTTH (ppm) *	200	—	200	200	200
	TBT (ppm)	—	100	—	—	—
反応条件	反応温度 (°C)	100	100	100	100	100
	反応時間 (hrs)	8.0	64	8.5	8.0	8.5
反応物の性状	ϵ -CL 反応率 (%)	99.0	99.6	99.2	99.2	99.2
	水酸基価 (KOH/g)	223	225	153	116	94
	酸価 (KOH/g)	3.7	3.7	2.7	2.0	1.7
	色相 (APHA)	25	50	25	25	30
	イチレンジリコールジメタクリレート又はイチレンジリコールジアクリレート(%)	0.35	3.96	0.28	0.20	0.15

【0039】

応用例1

温度計、還流冷却器、窒素ガス導入口、攪拌機を備えた4つロフラスコに酢酸ブチル50部、トルエン50部、ジターシヤリブチルパーオキシド(DTBPO)1.0部を仕込み、115°Cまで昇温し、115°Cに達したところでスチレン17.3部、ブチルメタクリレート17.3部、ブチルアクリル酸エステル17.3部、メタクリル酸2.0部、実施例1で合成した ϵ -カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリレート4.6部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート0部、アゾビスイソブロニトリル1.0部を3時間で滴下し更に4時間反応を継続し、良好なアクリルポリオール樹脂透明溶液を得た。原料組成及び樹脂溶液の性状をそれぞれ表4及び表5に、 ϵ -カプロラクトン/HEMA仕込比率と ϵ -カプロラクトン連鎖分布比率の関係を表6及び図2に示す。

【0040】

応用例2及び応用比較例1~6

実施例3、比較例1~4で得た ϵ -カプロラクトン変性アクリルモノマー及び

HEMAを応用例1と同様の装置、配合条件で重合させたところ、実施例3及び比較例3、4で得られたモノマーからは良好なアクリルポリオール樹脂透明溶液を得ることができたが、比較例2で得たモノマーの場合は重合途中において反応液が増粘ゲル化に到り、樹脂溶液を得ることができなかつた。各応用例及び応用比較例の原料組成及び樹脂溶液の性状をそれぞれ表4及び表5に、 ϵ -カプロラクトン/HEMA仕込比率と ϵ -カプロラクトン連鎖分布比率の関係を表6及び図2に示す。

【0041】

【表4】

表4

		応用例1	応用例2	応用 比較例1	応用 比較例2	応用 比較例3	応用 比較例4	応用 比較例5	応用 比較例6
仕 込 原 料	酢酸ブチル	50	50	50	50	50	50	50	50
	トルエン	50	50	50	50	50	50	50	50
	DTBPO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	スチレン	17.3	19	23.3	15	17.0	7.0	15.8	16.3
	メタルメタクリレート	17.3	19	23.3	15	17.0	7.0	15.8	16.3
	ブチルアクリレート	17.3	19	23.3	15	17.0	7.0	15.8	16.3
	メタクリル酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ϵ -カプロラクトン 変性アクリルモノマー	実施例1	実施例3	HEMA 使用	比較例2	比較例2	比較例3	比較例3	比較例4	
	46	41	0	53.3	53.3	77	35.6	29.2	
HEMA	0	0	28	0	0	0	15	20	
AIBN	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

【0042】

【表5】

表5

		応用例1	応用例2	応用比較例1	応用比較例2	応用比較例3	応用比較例4	応用比較例5	応用比較例6
アクリル樹脂溶液の性状	固形分(%)	50.1	51.1	50.0	50.0	50.6	50.5	50.3	51.1
	粘度(cp/25℃)	650	1210	550	560	800	750	680	1120
	色相(APHA)	35	35	30	30	30	30	35	35
(Solid換算で)	酸価(KOH/g)	15.8	16.5	16.2	16.3	16.2	16.2	15.8	16.5
(Solid換算で)	水酸基価	120	123	120	118	118	121	120	120
	Tg(℃)	6	10	22	0	5	-19	1	2

【0043】

【表6】

表6

			ε -カプロラクトン連鎖分布比率(%)						比率(%)
連鎖数→			0	1	2	3	4	≥5	≥2
応用例	1	FM0.75	26.3	36.3	24.5	9.6	3.3	0.0	37.4
	2	FM0.5	38.3	38.3	17.7	4.8	1.0	0.0	23.5
応用比較例	1	HEMA	100.0						
	2	FM1	19.9	28.3	26.8	15.4	9.5	0.0	51.8
	3	FM1+HEMA	31.6	24.2	22.9	13.2	8.1	0.0	44.2
	4	FM2	6.2	16.7	25.9	23.2	15.7	12.3	77.1
	5	FM2+HEMA	34.0	11.8	18.2	16.3	11.0	8.7	54.2
	6	FM3+HEMA	42.5	4.8	10.1	13.0	12.3	17.4	52.7

※上記 FM-Number は ε -カプロラクトン/HEMA 仕込比率を示す。HEMA を ε -カプロラクトン連鎖数 0 とカウントした。

【0044】

アクリル樹脂の重合において、得られるOHVを120に、又Tgを0~10°Cに設定した上記応用例の1、2、応用比較例の2、3、5、6において、応用例の1及び2が ε -カプロラクトンの単一付加物(n=1)の割合が高く、かつアクリル樹脂のメラミン硬化物の硬度が下がる ε -カプロラクトンの二連鎖以上の付加物の割合が低くなることが分かる。

これらの二連鎖以上の ϵ -カプロラクトン付加物の割合が少ないものを、例えば自動車用トップコートの塗料材料として用いる場合、塗膜の硬度、仕上り外観、耐候性、耐酸性、耐汚染性、光沢、柔軟性、耐擦傷性のバランス良い塗膜を作ることが出来る。

【0045】

【発明の効果】

本発明の製造法により得られる組成物は、他のエチレン性不飽和単量体と反応させて、種々の慣用の橋かけ剤及びその他の通常用いられる成分の配合により、種々のバランスの取れた高品質の工業用仕上剤、例えば塗料や粘着剤、紫外線及び電子硬化コーティング剤、反応性改質剤等となし得る硬化性オリゴマー及び重合体を製造する原料とすることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】

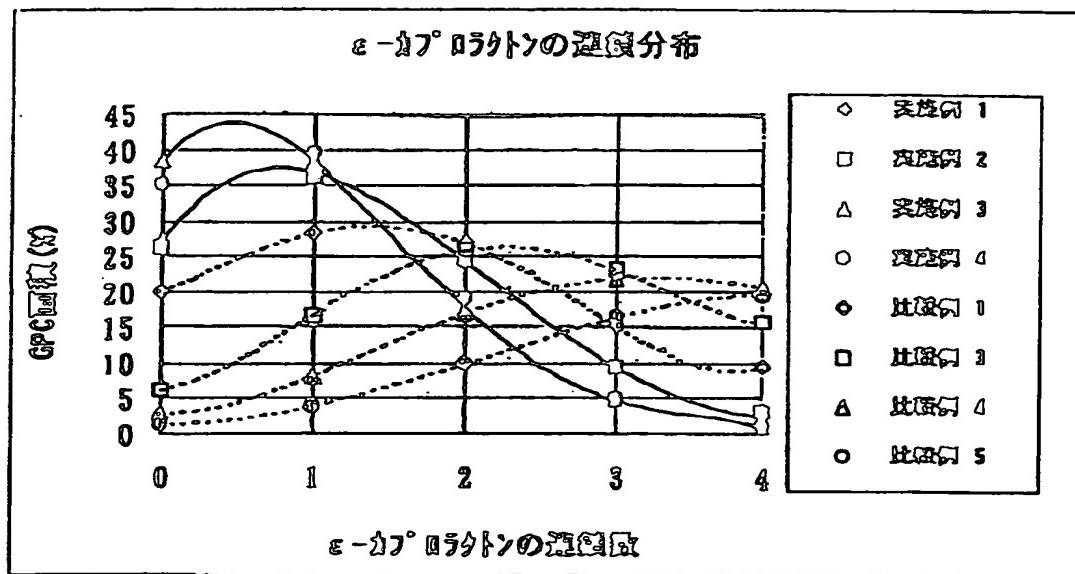
実施例及び比較例における ϵ -カプロラクトンの連鎖分布を示す。

【図2】

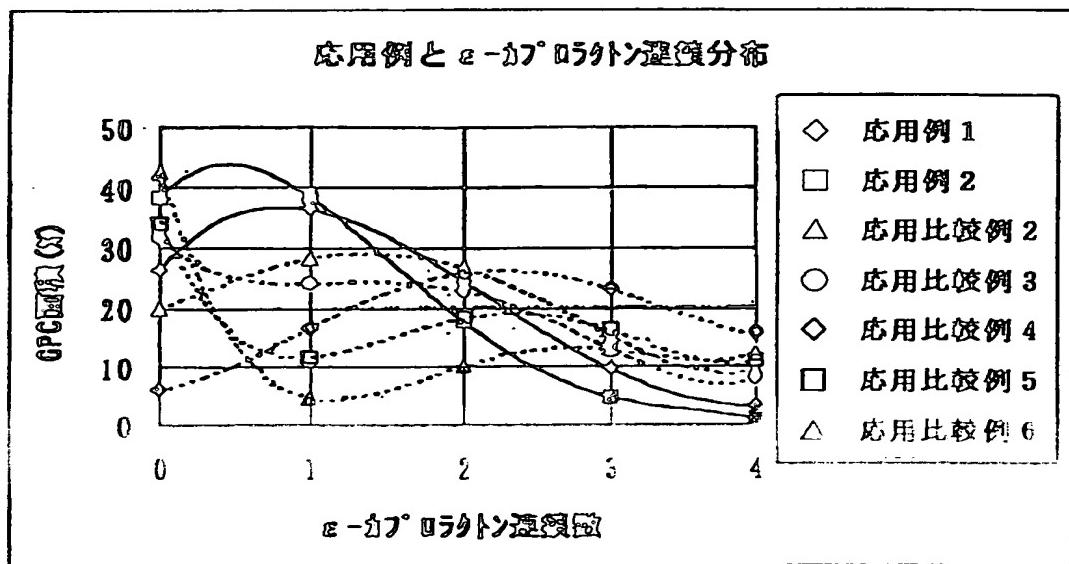
応用例と応用比較例における ϵ -カプロラクトン/HEMA仕込比率と ϵ -カプロラクトン連鎖分布比率の関係を示す。

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



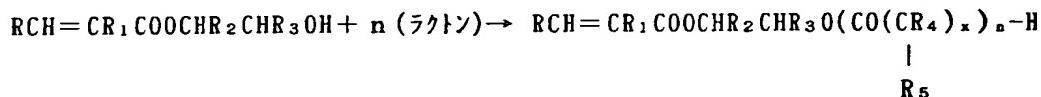
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 他のエチレン性不飽和单量体と反応させて、慣用の橋かけ剤及び他の常用成分配合で、種々バランスの取れた高品質の工業用仕上剤、紫外線及び電子硬化コーティング剤、反応性改質剤等となし得る組成物の製造法を提供する。

【解決手段】 下式でヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステルにラクトンを反応モル比1より大で開環重合させ2連鎖以上のラクトン連鎖を低減したポリラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル組成物を製造。

【化1】



(式中、R、R₁、R₂、R₃は独立的にH又はC_H₃、x n個のR₄、R₅は独立的にH又はC₁~₁₂のアルキル基、xは4~7、そしてn及び組成物中のnは0又は1以上の整数で、組成物中のnの平均値は0.35から1未満である。)

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名 ダイセル化学工業株式会社